

L13 ANSWER 63 OF 176 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 132:108847 CA
 ED Entered STN: 18 Feb 2000
 TI Thermoplastic resin compositions of .alpha.-olefin-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomers with sufficient welding strength
 IN Nakata, Hiromichi; Masuda, Mikio; Maekawa, Kazuhiko
 PA Kuraray Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L023-26
 ICS C08L053-00; C08L053-02
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000026677	A2	20000125	JP 1998-208590	19980708
PRAI	JP 1998-208590		19980708		
AB	Title compns. comprise (1) an .alpha.-olefin-unsatd. carboxylic acid copolymer ionomer, (2) a block copolymer consisting of an arom. vinyl compd. block and a conjugated diene block or its hydrogenated deriv., and (3) a block copolymer consisting of (A) a block derived from monomers selected from arom. vinyl compds. and olefins and (B) a block derived from monomers selected from (meth)acrylic compds. and vinyl esters. Thus a compn. comprising ethylene-methacrylic acid sodium ionomer 75, hydrogenated isoprene- styrene block copolymer 20, and styrene-Me methacrylate block copolymer 5 parts had bending modulus 209.1 MPa, strength at break 24.2 MPa, and elongation 191.				
ST	ethylene methacrylic acid ionomer blend; isoprene styrene block hydrogenated ionomer blend; methyl methacrylate styrene block ionomer blend				
IT	Polymer blends RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (thermoplastic resin compns. of .alpha.-olefin-unsatd. carboxylic acid copolymer ionomers with sufficient welding strength)				
IT	Ionomers RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (thermoplastic resin compns. of .alpha.-olefin-unsatd. carboxylic acid copolymer ionomers with sufficient welding strength)				
IT	108-31-6DP, Maleic anhydride, reaction products with hydrogenated isoprene- styrene block copolymer 105729-79-1DP, Isoprene- styrene block copolymer, hydrogenated 105729-79-1DP, Isoprene- styrene block copolymer, hydrogenated, maleated 106107-54-4DP, Butadiene- styrene block copolymer, hydrogenated 106911-77-7P, Methyl methacrylate- styrene block copolymer 107440-17-5P, Acrylonitrile- styrene block copolymer 110389-01-0DP, Butadiene-isoprene- styrene block copolymer, hydrogenated 110389-01-0DP, Butadiene-isoprene- styrene block copolymer, hydrogenated, hydroxy-terminated 132694-63-4P, Acrylic acid-ethyl acrylate- styrene block copolymer 213041-06-6P, Acrylic acid-ethyl acrylate-propylene block copolymer 244204-39-5P 247236-19-7P, Ethyl acrylate-maleic anhydride-propylene block				

copolymer

RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM
(Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(thermoplastic resin compns. of .alpha.-olefin-unsatd. carboxylic acid
copolymer ionomers with sufficient welding strength)

IT 25608-26-8, Himilan 1605

RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material
use); USES (Uses)
(thermoplastic resin compns. of .alpha.-olefin-unsatd. carboxylic acid
copolymer ionomers with sufficient welding strength)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) Alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin, (2) The block copolymer which has the polymer block Y which consists of polymer block X which consists of an aromatic series vinyl compound, and a conjugated diene compound, and/or its hydrogenation object, And the polymer block which consists of at least one sort of compounds chosen from (3) aromatic-series vinyl compound and an olefin compound (A), The thermoplastics constituent which consists of block copolymers which have the polymer block (B) which consists of at least one sort of compounds chosen as a list from an acrylic (meta) compound and a vinyl ester compound.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 whose acrylic (meta) compounds which constitute a polymer block (B) are an acrylic acid (meta), acrylic ester (meta), acrylamide (meta), acrylonitrile (meta), and at least one sort of compounds of those derivatives.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastics constituent which sets alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin to one of the constituents.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin is used for various wrapping, autoparts, a golf ball, ski boots, etc. taking advantage of the outstanding toughness, dynamic reinforcement, abrasion resistance, oilproof, etc.

[0003] The attempt which performs refining of this resin for the purpose of extending the field of the invention of alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin, obtaining a more nearly quality product in the field for which this resin was used conventionally, etc. is made. For example, the resin constituent which comes to blend the water gamish of an aromatic series vinyl compound conjugated diene compound block copolymer is indicated by JP,49-11943,A, and the resin constituent which comes to blend with a U.S. Pa No. 4,986,545 description the thermoplastic elastomer which denaturalized by the maleic anhydride etc. is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When acquiring a Plastic solid by the injection-molding method generally also in the various fabricating methods, it is easy to produce the melting joint within weld, i.e., the metal mold of resin, and the trouble that the reinforcement of this weld part is weak is known. While comparing two sorts of above-mentioned resin constituents with an alpha olefin-unsaturated-carboxylic acid copolymer system ionomer resin independent case and maintaining or improving impact resilience, the Plastic solid with which flexibility was improved is given. However, when weld arises in the Plastic solid acquired, the reinforcement in this weld part falls compared with an alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin independent case, and cannot be satisfied with two sorts of above mentioned resin constituents enough. This invention makes it a technical problem to newly offer the alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin constituent which gives the Plastic solid which was made in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, was excellent in flexibility, and the reinforcement in a weld part was good and was moreover excellent in toughness abrasion resistance, oilproof, etc.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned technical problem (1) alpha-olefin-unsaturated-carboxylic acid copolymer system ionomer resin, (2) The block copolymer which has the polymer block Y which consists of polymer block X which consists of an aromatic series vinyl compound, and a conjugated diene compound, and/or its hydrogenation object (This may be hereafter called a styrene system block copolymer for short.) And the polymer block which consists of at least one sort of compounds chosen from (3) aromatic-series vinyl compound and an olefin compound (A), It is solved by offering the thermoplastics constituent which consists of block copolymers which have the polymer block (B) which consists of at least one sort of compounds chosen as a list from an acrylic (meta) compound and a vinyl ester compound.

[0006]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. The alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) which is one of the constituents of the thermoplastics constituent of this invention means the thing of the resin with which at least 1 section of the carboxyl group of the copolymer which consists of the copolymer which consists of alpha olefins, such as ethylene a propylene, and unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic acid, or an alpha ole unsaturated carboxylic acid, and its ester forms the salt with metal cations, such as sodium, a potassium, a lithium, copper, magnesium, zinc and aluminum.

[0007] if it is in this invention -- a thing well-known as this alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin -- especially -- a limit -- there is nothing -- it can use -- for example, Made in [DEYUPON poly chemical] Du Pont "Surlyn (SURLYN)" (trade name) Mitsui -- "-- yes -- milan (HIMILAN)" (trade name) and Exxon company make -- "-- to -- the thing of marketing, such as tech (IOTEK)" (trade name), is used suitably. Alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) may use one kind of thing, and may use two or more sorts together.

[0008] The styrene system block copolymer (2) which constitutes the thermoplastics constituent of this invention Are the block copolymer which has the polymer block Y which consists of polymer block X which consists of an aromatic series vinyl compound, and a conjugated diene compound, and/or its hydrogenation object, and if X and the polymer block Y are expressed as Y, the polymer block X For example, Y), n-X (n expresses the integer of 1-10), m (X-Y)-W (W expresses the residue of m ** guided from a coupling agent) The aromatic series

vinyl compound-conjugated diene compound block copolymer which has structures, like m expresses the integer of 2-15, or its hydrogenation object is mentioned. A styrene system block copolymer (2) may use one kind of thing, and may use two or more kinds together. In a styrene system block copolymer (2), it is desirable that the content of an aromatic series vinyl compound is 5 - 75 % of the weight, and it is more desirable that it is 10 - 65 % of the weight.

[0009] As an aromatic series vinyl compound which constitutes the polymer block X, styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene or p-methyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, vinyl naphthalene, a vinyl anthracene, etc. are mentioned, for example. Also in these, styrene or alpha methyl styrene is desirable. One kind of thing may be used for an aromatic series vinyl compound, and it may use two or more kinds together. Moreover, as a conjugated diene compound which constitutes the polymer block Y, 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl 1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1, and 3-hexadiene etc. is mentioned, for example. Also in these, an isoprene, 1,3-butadiene, or such mixture is desirable. One kind of thing may be used for a conjugated diene compound, and it may use two or more kinds together.

[0010] Especially the structure of the polymer block Y in a styrene system block copolymer (2) is not limited, and there is especially no limit also about the content of 1 and 2-association or 3 and 4-association. Although especially the molecular weight of a styrene system block copolymer (2) is not limited, it is 30,000-1,000,000 preferably and is 40,000-300,000 more preferably. Moreover, the joint format of the polymer block X and the polymer block Y in a styrene system block copolymer (2) may be the combination of a line, the letters of branch or such arbitration.

[0011] Furthermore, the styrene system block copolymer (2) may have functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, an anhydride radical, an amino group, and an epoxy group, at the inside of a chain, or the molecule end, unless the meaning of this invention is spoiled.

[0012] A styrene system block copolymer (2) can be manufactured by the following well-known anionic polymerization methods, for example. That is, a block copolymer can be manufactured by carrying out successive polymerization of an aromatic series vinyl compound and the conjugated diene compound in inactive organic solvents, such as n-hexane and a cyclohexane, by making an alkyl lithium compound etc. in an initiator. And a hydrogenation object can be obtained by hydrogenating this block copolymer under existence of catalysts for hydrogenation in an inactive organic solvent according to a well-known approach if needed. Under the present circumstances, it is desirable to hydrogenate 70% or more of the carbon-carbon double bond originating in the conjugated diene compound in the block copolymer in front of hydrogenation from a viewpoint of thermal resistance and weatherability. The content of the carbon-carbon double bond under polymer block Y in a styrene system block copolymer (2) can be measured with iodine number measurement, an infrared spectrophotometer, a nuclear magnetic resonance method, etc. In addition, Lewis bases, such as a tetrahydrofuran, tetramethylethylenediamine (TMEDA), and dichloromethane, may be made live together as a vinylation agent on the occasion of the above-mentioned polymerization reaction.

[0013] Moreover, the block copolymer (3) which are the remaining constituents of the thermoplastics constituent of this invention is a block copolymer which has the polymer block (A) which consists of at least one sort of compounds chosen from an aromatic series vinyl compound and an olefin compound as mentioned above, and the polymer block (B) which consists of at least one sort of compounds chosen as a list from an acrylic (meta) compound and a vinyl ester compound. If especially the molecular structure of a block copolymer (3) is not restricted, a polymer block (A) is expressed as A and a polymer block (B) is expressed as B -- an A-B mold -- a jib -- you may be which gestalten, such as block copolymer, A-B-A, or a triblock copolymer of a B-A-B mold.

[0014] The polymer block (A) in a block copolymer (3) may consist of aromatic series vinyl compound independent, may consist of olefin compound independent, and may consist of both an aromatic series vinyl compound and an olefin compound, and may consist of either [at least] an aromatic series vinyl compound or an olefin compound and other copolymerization nature monomers of a small amount of. the case where the polymer block (A) consists of two or more kinds of monomers of an aromatic series vinyl compound and the olefin compounds -- those joint gestalten -- random and a taper -- you may be the letters of a block or two or more sorts of those combination, and ***** a part

[0015] As an aromatic series vinyl compound which can constitute a polymer block (A), styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, 4-propyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, 4-t-butyl styrene, 2 and 4, 6-trimethyl styrene, mono-fluoro styrene, difluoro styrene, monochlorostyrene, dichloro styrene, methoxy styrene, 1, 3-vinyl naphthalene, a vinyl anthracene, an indene, acetophenyl etc. are mentioned, for example. One kind of thing may be used for an aromatic series vinyl compound, and it may use two or more sorts together.

[0016] Moreover, as an olefin compound which can constitute a polymer block (A), the olefins of carbon numbers 2-10 and a diene system hydrocarbon compound can be mentioned, and, specifically, ethylene, a propylene, an isobutylene, a pentene, a hexene, octene, a butadiene, isoprene, etc. are mentioned. When it has the structural unit which a polymer block (A) becomes from diene system hydrocarbons, such as a butadiene and an isoprene, it is desirable to change a carbon-carbon double bond into the carbon-carbon bonding of saturation with means, such as hydrogenation. Hydrogenation can be carried out according to the approach that the method of making hydrogen contact etc. is well-known under existence of catalysts for hydrogenation in inactive organic solvents, such as for example, n-hexane and a cyclohexane.

[0017] Also while describing above, a polymer block (A) Polystyrene, polyethylene, Polypropylene, a polyisobutylene, polybutene, polyisoprene, That it is the polymer block which consists of one sort of polymers, such as polybutadienes and those hydrogenation objects, two sorts or more. It is desirable from the point that the thermoplastics constituent which gives the Plastic solid which made better compatibility of a block copolymer (3), and an alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) and a styrene system block copolymer (2), and was excellent in toughness is obtained.

[0018] Moreover, the polymer block (B) in a block copolymer (3) is a polymer block which consists of at least one sort of compounds chosen from an acrylic (meta) compound and a vinyl ester compound. A polymer block (B) may be a copolymer block of an acrylic (meta) compound and a vinyl ester compound.

[0019] As an acrylic (meta) compound which constitutes a polymer block (B) An acrylic acid, acrylic ester (meta), acrylamide (meta), (Methacrylonitrile and those derivatives can be mentioned. (Meta) For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, Acrylic-acid propyl, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl

acrylate, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, Methacrylic-acid butyl, 2-ethylhexyl methacrylate, methacryl acid dodecyl, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl methacrylate, Glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylic-acid dimethylaminoethyl, Although dimethylaminoethyl methacrylate or those quarternary ammonium salt (for example, a hydrochloride, a p-toluenesulfonic-acid salt, etc.), acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. can be mentioned methyl methacrylate, an ethyl acrylate, and acrylonitrile are desirable also in these. (Meta) One kind of thing may be used for an acrylic compound, and it may use two or more sorts together. [0020] Moreover, as a vinyl ester compound which constitutes a polymer block (B), although formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, butanoic acid vinyl, Valerin acid vinyl, capric-acid vinyl, benzoic-acid vinyl, trifluoroacetic acid vinyl, etc. are mentioned for example, vinyl acetate is desirable also in these. One kind of thing may be used for a vinyl ester compound, and it may use two or more sorts together.

[0021] The polymer block (B) may contain the structural unit which originates in other polymerization nature monomers besides an acrylic (meta) compound or a vinyl ester compound. As other polymerization nature monomers in that case, for example Styrene, alpha methyl styrene, Aromatic series vinyl compounds, such as p-styrene sulfonic acid or its sodium salt, and potassium salt; A crotonic acid, Carboxyl group content partial saturation monomers, such as a cinnamic acid, an itaconic acid, and a maleic acid; Itaconic-acid glycidyl ester, The all compound GURJI sill ether, 2-methyl allyl glycidyl ether, A styrene-p-glycidyl ether, 3, 4-epoxy butene, 3, and 4-epoxy-3-methyl-1-butene 4-epoxy-3-methyl-1-pentene, 5, a 6-epoxy-1-hexene, Epoxy group content partial saturation monomers, such as vinylcyclohexene monoxid and p-glycidyl styrene; A maleic anhydride, The partial saturation monomer which has acid-anhydride radicals, such as itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, a butenyl succinic anhydride, and a tetrahydro phthalic anhydride, can be mentioned. the content of other polymerization nature monomers described above under polymer block (B) -- the inside of all the structural units of a polymer block (B) -- usually -- less than [50 mol %] -- it is -- desirable -- less than [30 mol %] -- it is less than [20 mol %] more preferably.

[0022] As for a polymer block (B), it is desirable that it is what has polar functional groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an epoxy group, an amino group, or an acid-anhydride radical, from a viewpoint of making compatibility of a block copolymer (3) and alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) into what was more excellent. As an approach of giving the above p functional groups to a polymer block (B) ** As the acrylic (meta) compound which constitutes a polymer block (B), or a vinyl ester compound. How to use the compound which has a hydroxyl group, a carboxyl group, an epoxy group, an amino group, etc., ** A metaacrylic compound a vinyl ester compound is a different compound. The approach of carrying out copolymerization of the polymerization nature monomer which has a hydroxyl group, a carboxyl group, an epoxy group, an acid-anhydride radical, etc., Or the method of changing the ester part originating a vinyl ester compound into a hydroxyl group etc. is mentioned by forming a polymer block (B) using ** vinyl ester compound, and subsequently processing with an acid or alkali. the content of the structural unit which has the above polar functional groups in a polymer block (B) -- the inside of all the structural units of a polymer block (B) -- usually -- more than 0.1 mol % -- it is -- desirable -- 1 - 50-mol % -- it is 30-mol % more preferably.

[0023] In a block copolymer (3), as for the number average molecular weight of a polymer block (A), it is desirable that it is within the limits of 300-100,000, and it is more desirable that it is within the limits of 2,500-50,000. Moreover, as for the number average molecular weight of polymer block (B), it is desirable that it is 1,000-100,000, and it is desirable that it is 2,000-50,000. Moreover, as for the number average molecular weight of the whole block copolymer (3), it is desirable that it is 1,000-200,000, and it is more desirable that it is 5,000-100,000. In addition, the number average molecular weight as used in this description -- gel permeation chromatography (GPC) -- it is the molecular weight of the polystyrene conversion searched for by law. If the block copolymer (3) which has the above-mentioned number average molecular weight within the limits is used, the thermoplastics constituent which is excellent in compatibility with alpha olefin-unsaturated-carboxylic-copolymer system ionomer resin (1) and a styrene system block copolymer (2), and is excellent in kinetic property, a melting adhesive property, etc. can be obtained.

[0024] Especially the process of a block copolymer (3) can be manufactured as follows, for example, although not restricted. namely, a polymer block -- the monomer component which constitutes (A [or a polymer block (B)]) A radical polymerization is carried out to the bottom of existence of the compound which has a thioester radical and a sulfhydryl group in intramoleculars, such as a thio-S-carboxylic acid, 2-ace thio ethyl ether, and 10-acetyl thio decane thiol. The polymer obtained by that cause Alkali, such as a sodium hydroxide and ammonia, Or it considers as the polymer which has a sulfhydryl group at the piece end by processing from acids, such as a hydrochloric acid and a sulfuric acid. the bottom of existence of the polymer -- a polymer block -- a block copolymer (3) can be obtained by carrying out the radical polymerization of the monomer component which constitutes (B [or a polymer block (A)]). To the polyolefine system resin which has a double bond at the end, moreover, a thio-S-acetic acid, After making a thio-S-benzoic acid, a thio-S-propionic acid, thio-S-butanoic acid, a thio-S-valeric acid, etc. add, In case polyolefine is manufactured by the approach and anionic polymerization which are processed with an acid or alkali The polymer block (A) which has a sulfhydryl group at the end by approaches, such as the approach of using an ethylene sulfide etc. a terminator, is formed. A block copolymer (3) can be obtained also by carrying out the radical polymerization of the monomer component which forms a polymer block (B) in the bottom of existence of this polymer block (A). Since these approaches can manufacture simply and efficiently the block copolymer (3) which has the number average molecular weight and the molecular weight distribution which are made in the object, they are desirable approaches.

[0025] Although the blending ratio of each of the alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) in the thermoplastics constituent of this invention, a styrene system block copolymer (2), and a block copolymer (3) can be suitably changed according to the application of a constituent Usually, it is within the limits of alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) / styrene system block-copolymer (2) = 98 / 2 - 2/98 (weight ratio). It is alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) / styrene system block-copolymer (2) = 95 / 5 - 5/95 (weight ratio) preferably. It is alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) / styrene system block-copolymer (2) = 90 / 10 - 10/90 (weight ratio) more preferably. the amount of the block copolymer (3) used -- per total quantity 100 weight section of alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1) and a styrene system block copolymer (2) -- usually -- 1 - 50 weight section -- it is 5 - 30 weight section preferably

[0026] The thermoplastics constituent of this invention may contain plasticizers, such as polymer, low molecular weight polyethylene, such styrene resin, polyolefine system resin, polyoxymethylene system resin, polyphenylene ether system resin, acrylic (meta) resin, polyvinyl acetate, and an ethylene-vinylacetate copolymer, a polyethylene glycol, and process oil, etc. within limits which do not spoil the property. Furthermore, an inorganic bulking agent can also be added for the purpose of reduction of cost. As an example of this inorganic bulking agent, talc, a calcium carbonate, a kaolin, titanium oxide, a mica, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, an aluminum oxide, etc. are mentioned.

[0027] Furthermore, to the thermoplastics constituent of this invention, a glass fiber, carbon fiber, a heat aging inhibitor, light stabilizer, an antistatic agent, a release agent, a flame retarder, a foaming agent, a pigment, a color, a brightening agent, etc. can be added for the purpose of the refining.

[0028] Especially the method of preparation of the thermoplastics constituent of this invention is not limited, but although any are sufficient long as it is the approach of mixing to homogeneity other components used alpha olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin (1), a styrene system block copolymer (2), a block copolymer (3), and if needed, the melting kneading method is usually used. Melting kneading can be performed using a single screw extruder, a twin screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, a roll, etc., and the thermoplastics constituent of this invention can be obtained by carrying out grade kneading for about 1 - 30 minutes at the temperature which is usually about 170-270 degrees C.

[0029] The thermoplastics constituent of this invention can be used independently, various kinds of Plastic solids can be manufactured, and Plastic solid which was excellent in resiliency, flexibility, and kinetic property in that case can be acquired. Various kinds of shaping approaches generally used to the thermoplastic polymer as the shaping approach in that case can be used, for example, the thermoplastics constituent of this invention can be fabricated in various configurations, such as the shape of a film, tabular, and tubing, by the method of fabricating arbitration, such as injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, calender shaping, and flow casting shaping. The thermoplastics constituent of this invention by moreover, approaches, such as two color molding by injection molding, extrusion, and extrusion coating Polyolefine system resin, such as polyethylene and polypropylene; Polystyrene, Styrene resin, such as high impact polystyrene and ABS; Polyethylene terephthalate, Polyester system resin [, such as polybutylene terephthalate,]; Nylon 6, Nylon 66 polyamide system resin [, such as Nylon 612,]; -- polyphenylene ether system resin; -- polyurethane system resin; -- polycarbonate system resin; -- acrylic resin; -- polyacetal system resin; -- thermoplastic-elastomer [, such as a styrene system elastomer and an olefin system elastomer,]; -- a polyvinylidene chloride -- Polymeric materials, such as an ethylene-vinylalcohol copolymer; it can also consider as the member which consists of inorganic [, such as glass and aluminum,], a metallic material, etc. further, and the compound-sized composite molding object.

[0030] The thermoplastics constituent of this invention For example, the green sand core of film; baseball balls for a package, such as food packing and a skin package, Sporting goods, such as golf ball covering material, ski boots, and sports shoes; A tool, A general cargo and da needs, such as various grips and a cap of various bottles; Shoes, a sole, Footwear, such as a heel counter of shoes; Business machine components, building material, a skiing plate, The sheet used for epidermis material, such as a bag; The epidermis material of inner package material, a windshield, Exterior parts in an automobile, such as a body side mall, a bumper guard, and an impact distributor; The tube for a package of a paste-like object, Tubes, such as an industrial use tube; it can be used in various kinds of fields, such as foam used for the adhesives of laminates, such as various films and a sheet, the binder; shock absorbing material as a glue line, packing of the bottle for cosmetics, the heat insulator of building materials, roofing material, and the various protectors for sports.

[0031]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention concretely below, this invention is not limited to the example. In addition, in the following examples and examples of a comparison, measurement of the various physical properties of the obtain resin constituent was performed by the approach shown below.

[0032] (Flexural strength) The test piece (size 110mmx10mmx4mm) produced with the injection molding machine is used, and it is JIS. According to K7203, the bending elastic modulus was measured by the three-point bending method.

(Tensile strength) The test piece (the dumbbell mold according to JIS-3 No. : 2mm in thickness) produced with the injection molding machine is used, and it is JIS. According to K7113, tensile strength (breaking strength and whenever [breaking extension]) was measured using the Instron mold hauling testing machine.

[0033] The example 1 (manufacture of a styrene system block copolymer) of reference
175g (concentration: 10 % of the weight) of cyclohexane solutions of cyclohexane 50kg, styrene 1750g which fully dehydrated, and sec-but lithium was added into the proof-pressure container with stirring equipment, the polymerization was carried out for 60 minutes at 60 degree subsequently isoprene 6500g was added, for 60 minutes, further, 1750g of styrene was added, it carried out the polymerization for 60 minutes finally the methanol was added, the polymerization was suspended, and the block copolymer of a styrene-isoprene-styrene mold was obtained. Furthermore, the hydrogenation reaction was performed for this block copolymer under the hydrogen ambient atmosphere using the Ziegler type catalyst, and the hydrogenation block copolymer (this is hereafter written as SEPS) was obtained. The number average molecular weight of obtained SEPS was 53,000 (based on GPC measurement), and the styrene content was 35 % of the weight, and the rate of hydrogenation 98.9% (all are depended on ¹H-NMR measurement).

[0034] The example 2 (manufacture of a styrene system block copolymer) of reference
the inside of a proof-pressure container with stirring equipment -- 210g (concentration: 10 % of the weight) of cyclohexane solutions of cyclohexane 50kg, styrene 1400g which fully dehydrated, and sec-butyl lithium In addition, the polymerization was carried out for 60 minutes at 60 degrees C, subsequently the mixture [former / latter =50 of an isoprene and a butadiene / 50 (weight ratio)]7200g were added, for 60 minutes, further, 1400g of styrene was added, it carried out the polymerization for 60 minutes, finally the methanol was added, the polymerization was suspended, and the block copolymer of a styrene-isoprene / styrene-butadiene-rubber mold was compounded. The obtained block copolymer was hydrogenated like the example 1 of reference, and the hydrogenation block copolymer (this is hereafter written as

SEEPS) was obtained. The number average molecular weight of obtained SEEPS was 51,700 (based on GPC measurement), and the styrene content was 28 % of the weight, and the rate of hydrogenation was 97.5% (all are depended on 1 H-NMR measurement).

[0035] The example 3 (manufacture of a styrene system block copolymer) of reference the inside of a proof-pressure container with stirring equipment -- 210g (concentration: 10 % of the weight) of cyclohexane solutions of cyclohexane 50kg, styrene 1750g which fully dehydrated, and sec-butyl lithium In addition, the polymerization during 60 minutes was carried out at 60 degrees C, subsequently 250g of tetrahydrofurans was added, 6500g of butadienes was added, 1750g of styrene was further added 60 minutes, the polymerization during 60 minutes was carried out, finally the methanol was added, the polymerization was suspended, and the block copolymer of a styrene-styrene-butadiene-rubber mold was compounded. The obtained block copolymer was hydrogenated like the example 1 of reference, and the hydrogenation block copolymer (this is hereafter written as SEBS) was obtained. The number average molecular weight of obtained SEBS was 76,100 (based on GPC measurement), and the styrene content was 35 % of the weight, and the rate of hydrogenation was 98.9% (all are depended on 1 H-NMR measurement).

[0036] The example 4 (manufacture of a styrene system block copolymer) of reference the inside of a proof-pressure container with stirring equipment -- 115g (concentration: 10 % of the weight) of cyclohexane solutions of cyclohexane 50kg, styrene 1500g which fully dehydrated, and sec-butyl lithium In addition, the polymerization during 60 minutes was carried out at 60 degrees C, subsequently 250g of tetrahydrofurans was added, 7000g of isoprenes was added, 1500g of styrene was further added for 60 minutes, the polymerization during 60 minutes was carried out, finally the methanol was added, the polymerization was suspended, and the block copolymer of a styrene-isoprene-styrene mold was compounded. The obtained block copolymer was hydrogenated like the example 1 of reference, and the hydrogenation block copolymer (this is hereafter written as HV-SIS) was obtained. The number average molecular weight of obtained HV-SIS was 78,100 (based on GPC measurement), and the styrene content was 30 % of the weight, the rate of hydrogenation was 88.9%, and the vinyl joint content of a hydrogenation polyisoprene block was 52.3-mol % (all are depended on 1 H-NMR measurement).

[0037] The example 5 (manufacture of a styrene system block copolymer) of reference the inside of a proof-pressure container with stirring equipment -- 210g (concentration: 10 % of the weight) of cyclohexane solutions of cyclohexane 50kg, styrene 1400g which fully dehydrated, and sec-butyl lithium After having carried out the polymerization for 60 minutes at 60 degrees C, having added the mixture [former / latter = 50 of an isoprene and a butadiene / 50 (weight ratio)] 7200g subsequently in addition having added 1400g of styrene, having carried out the polymerization for 60 minutes further and adding ethyleneoxide 14g subsequently for minutes, the methanol was added, the polymerization was suspended, and the block copolymer of the styrene-isoprene / styrene-butadiene-rubber mold which has a hydroxyl group at the end was compounded. The obtained block copolymer was hydrogenated like the example 1 of reference, and the hydrogenation block copolymer (this is hereafter written as SEEPS-OH) was obtained. The number average molecular weight of obtained SEEPS-OH was 51,700 (based on GPC measurement), and the styrene content was 28 % of the weight, the rate of hydrogenation was 97.5%, and the number of the end hydroxyl groups per molecule was 0.83 (all are depended on 1 H-NMR measurement).

[0038] The example 6 of reference [manufacture of the styrene system block copolymer which denaturalized by the maleic anhydride] Hydrogenation object [SEPUTON 2002 (trade name) of the block copolymer which consists of styrene and an isoprene, After mixing per he 25B (a trade name, Nippon Oil & Fats [Co., Ltd.] Co., Ltd. make) of] by Kuraray Co., Ltd. 100 weight section, the maleic-anhydride 3 weight section, and the 0.1 weight section to homogeneity, the twin screw extruder was supplied under nitrogen-gas-atmosphere mind, maleic-anhydride denaturation was performed, subsequently reduced pressure clearance was carried out [melting kneading was carried out at 250 degrees C of cylinder temperatures,] under heating of an unreacted maleic anhydride, and the denaturation block copolymer (this is hereafter written as MAn-SEPS) was obtained. The amount of addition of the maleic anhydride in a denaturation block copolymer was 2 % of the weight (it asked by 1 H-NMR measurement).

[0039] The example 7 of reference [manufacture of a block copolymer 1 (the jib which consists of a polystyrene block-polymethyl-methacrylate block lock copolymer)]

(b) 75kg of styrene was taught to the 90l. polymerization tank, and temperature up was carried out until inside ** became 90 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. After 30 minutes, 32g of thio-S-acetic acids is added in a polymerization tank, and the 7-% of the weight toluene solution of a radical polymerization initiator [the Wako Pure Chem, Inc. make and V-65 (trade name)] is added to a polymerization tank by 430ml/hour in rate, and the 6-% of the weight toluene solution of a thio-S-acetic acid is added to a polymerization tank by 750ml/hour in rate. The polymerization was started, when conversion (polymer conversion ratio) reached to 40%, the polymerization was suspended, and the inside of a polymerization tank was cooled. By removing a solvent and unreacted styrene from the obtained viscous liquid, the polystyrene of the number average molecular weight 10,000 which has a thio-S-acetic-ester radical at the end was obtained.

(b) Polystyrene 30kg which may be the above-mentioned (b), toluene 30kg, and n-butanol 15kg were taught to the 90l. reaction vessel, to the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, 135ml of 10-% of the weight methanol solutions of a sodium hydroxide was added at 70 degrees and the ester exchange reaction of the thio-S-acetic-ester radical of a polystyrene end was performed. 2 hours after, 30g of acetic acids was added to the reaction vessel, and the reaction was ended. By removing a solvent from the obtained reaction solution, the polystyrene which has a sulfhydryl group at the end was obtained.

(c) After teaching polystyrene 30kg which has a sulfhydryl group at the end obtained by 30kg [of methyl methacrylates], and toluene 48kg and the above-mentioned (**) to the 200l. polymerization tank and fully carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere of a polymerization tank at 90 degrees C, the 10-% of the weight toluene solution of the same radical polymerization initiator as having used by above-mentioned (**) was added to the polymerization tank by 54ml/hour in rate, the polymerization was started, and the polymerization was suspended when conversion (polymer conversion ratio) reached to 95%. the jib which consists of a polystyrene block and a polymethyl-methacrylate block by removing a solvent and an unreacted methyl methacrylate from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [hereafter called a block copolymer 1] was obtained. The number average molecular weight of the polystyrene block in the obtained block copolymer 1, the number average molecular weight of a polymethyl-methacrylate block, and the whole number average molecular weight were 10,000, 11,000, and 21,000, respectively.

[0040] The example 8 of reference [manufacture of a block copolymer 2 (the jib which consists of a polystyrene block-ethyl acrylate / an acrylic-acid copolymer block lock copolymer)]

(b) The completely same process as (b) of the example 7 of reference and (b) was performed, and the polystyrene which has a sulfhydryl group at the end was manufactured.

(b) Add the 2-% of the weight toluene solution of a radical polymerization initiator [the Wako Pure Chem, Inc. make and V-70 (trade name)] to a polymerization tank by 270ml/hour in rate after teaching polystyrene 30kg which has a sulfhydryl group at the end obtained by 28.5kg [of ethyl acrylates], 1.5kg [of acrylic acids], and toluene 48kg, and the above-mentioned (**) to a 200l. polymerization tank and fully carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a polymerization tank at 70 degrees C. The polymerization was started, and the polymerization was suspended when conversion (polymer conversion ratio) reached to 95%. the jib which consists of a polystyrene block, an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block by removing a solvent and an unreacted monomer (an ethyl acrylate and acrylic acid) from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [it is hereafter called a block copolymer 2] was obtained. The number average molecular weight of the polystyrene block in the obtained block copolymer 2, the number average molecular weight of an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block, and the whole number average molecular weight were 10,000, 9,500, and 19,500, respectively, and the mole ratios of the ethyl acrylate in an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block and an acrylic acid were the former / latter =93/7.

[0041] The example 9 of reference [manufacture of a block copolymer 3 (the jib which consists of polystyrene block-acrylonitrile / a styrene copolymer block lock copolymer)]

(b) The completely same process as (b) of the example 7 of reference and (b) was performed, and the polystyrene which has a sulfhydryl group at the end was manufactured.

(b) Add the 10-% of the weight toluene solution of the same radical polymerization initiator as having used it in the example 7 of reference that a rate of polymerization might become about 10% per hour to a polymerization tank after teaching polystyrene 30kg which has a sulfhydryl group at the end obtained by styrene 21kg, acrylonitrile 9kg, toluene 48kg, and the above-mentioned (b) to a 200l. polymerization tank and fully carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a polymerization tank at 90 degrees C. The polymerization was started, and the polymerization was suspended when conversion (polymer conversion ratio) reached to 95%. the jib which consists of a polystyrene block, and acrylonitrile / styrene copolymer block by removing a solvent and an unreacted monomer from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [it is hereafter called a block copolymer 3] was obtained. The number average molecular weight of the polystyrene block in the obtained block copolymer 3, the number average molecular weight of acrylonitrile / styrene copolymer block, and the whole number average molecular weight were 10,000, 10,000, and 20,000, respectively, and the mole ratios of the acrylonitrile in acrylonitrile / styrene copolymer block and styrene were the former / latter =70/30.

[0042] The example 10 of reference [manufacture of a block copolymer 4 (the jib which consists of a polypropylene block-ethyl acrylate / an acrylic-acid copolymer block lock copolymer)]

(b) Polypropylene [the Mitsubishi Chemical make and Mitsubishi no BUREN MH 8 (trade name)] was supplied to the twin screw extruder, 420 degrees C, melting kneading is carried out, the pyrolysis was carried out, and the polypropylene which has a double bond at the end was manufactured.

(b) After putting polypropylene 100kg which has a double bond at the end obtained by the above-mentioned (b), toluene 500kg, and 3.8kg of thio-S-acetic acids into the reaction vessel and carrying out the nitrogen purge of the internal ambient atmosphere enough, added 2 and 2'-azobisisobutyronitril 0.38kg, it was made to react at 90 degrees C for 6 hours, and the polypropylene which has a thio acetyl group at the end was manufactured.

(c) After having dissolved polypropylene 60kg which has a thio acetyl group into the mixed solvent (toluene 100kg and n-butanol 20kg) in the end obtained by the above-mentioned (**), adding 1kg (concentration: 7 % of the weight) of n-butanol solutions of a sodium hydroxide at 9 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind and making it react to the bottom of stirring at this temperature for 2 hours, 5kg of acetic acid was added and the reaction was terminated. The solvent was removed from the obtained reaction solution and the polypropylene which has a sulfhydryl group at the end was manufactured.

(d) polypropylene 50kg which has a sulfhydryl group at the end obtained above (Ha) -- toluene 174kg -- dissolving -- it -- 48.9kg of ethyl acrylates, and 1.1kg of acrylic acids -- in addition, under nitrogen-gas-atmosphere mind, when the 10 - % of the weight toluene solution of the same polymerization initiator as having used it in the example 7 of reference was added, the polymerization was started so that a rate of polymerization might become about 10% per hour, and conversion became 95% at 90 degrees C, the reaction was suspended. the jib which consists of a polypropylene block, and an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block by removing a solvent and an unreacted monomer from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [it is hereafter called a block copolymer 4] was obtained. The number average molecular weight of the polypropylene block in the obtained block copolymer 4, the number average molecular weight of an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block, and the whole number average molecular weight were 13,000, 11,000, and 24,000, respectively, and the mole ratios of the ethyl acrylate in an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block and an acrylic acid were the former / latter =90/10.

[0043] The example 11 of reference [manufacture of a block copolymer 5 (the jib which consists of a polypropylene block-ethyl acrylate / a maleic-anhydride copolymer block lock copolymer)]

(b) (**) of the example 10 of reference, and (**) -- with and (Ha), the completely same process was performed and the polypropylene which has a sulfhydryl group at the end was manufactured.

(b) polypropylene 50kg which has a sulfhydryl group at the end which may be the above-mentioned (b) -- toluene 174kg -- dissolving -- it -- 45.3kg of ethyl acrylates, and 4.7kg of maleic anhydrides -- in addition, the 10-% of the weight toluene solution of the same polymerization initiator as having used it in the example 7 of reference so that a rate of polymerization might become about 10% per hour at 90 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind -- adding The polymerization was started, and the polymerization was suspended when conversion (polymer conversion ratio) reached to 95%. the jib which consists of a polypropylene block, and an ethyl acrylate / maleic-anhydride copolymer block by removing a solvent and an unreacted monomer from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [it is hereafter

called a block copolymer 5] was obtained. The number average molecular weight of the polypropylene block in the obtained block copolymer 5, the number average molecular weight of an ethyl acrylate / maleic-anhydride copolymer block, and the whole number average molecular weight were 13,000, 10,000, and 23,000, respectively, and the mole ratios of the ethyl acrylate in an ethyl acrylate / maleic-anhydride copolymer block and a maleic anhydride were the former / latter = 96/4.

[0044] The example 12 of reference [manufacture of a block copolymer 6 (the jib which consists of a polyethylene block-ethyl acrylate / an acrylic-acid copolymer block lock copolymer)]

(b) Polyethylene [Mitsui Petroleum Polyethylene company make and high ZEKKUSU HD700F (trade name)] was supplied to the twin screw extruder, at 420 degrees C, melting kneading is carried out, the pyrolysis was carried out, and the polyethylene which has a double bond at the end was manufactured.

(b) After putting polyethylene 100kg which has a double bond at the end obtained by the above-mentioned (b), toluene 1000kg, and 30kg of thio-S-acetic acids into the reaction vessel and carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere of a reaction vessel enough, added and 2'-azobisisobutyronitril 10kg, it was made to react at 90 degrees C for 6 hours, and the polyethylene which has a thio acetyl group at the end was manufactured.

(c) The polyethylene which has a sulfhydryl group at the end was manufactured by dissolving polyethylene 60kg which has a thio acetyl group into a mixed solvent (toluene 100kg and n-butanol 20kg) in the end obtained by the above-mentioned (**), adding 1kg (concentration: 7 % the weight) of n-butanol solutions of a potassium hydroxide at 90 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and making it react at toluene reflux temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 6 hours.

(d) polyethylene 50kg which has a sulfhydryl group at the end obtained above (Ha) -- toluene 184kg -- dissolving -- it -- 23kg of ethyl acrylates, and 2kg of acrylic acids -- in addition, the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and 90 degrees C, 1 and 1'-azobis (cyclohexa 1-carbonitrile) [a radical polymerization initiator and V-65] was added, the polymerization was started so that a rate of polymerization might become about 10% per hour, and the reaction was suspended when conversion became 95%. the jib which consists of a polyethylene block, an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block by removing a solvent and an unreacted monomer from the obtained reaction solution -- the lock copolymer [it is hereafter called a block copolymer 6] was obtained. The number average molecular weight of the polyethylene block in the obtained block copolymer 6, the number average molecular weight of an ethyl acrylate / acrylic-acid copolymer block, and the whole number average molecular weight were 13,000, 12,000, and 25,000, respectively.

[0045] as examples 1-7 and the example 1 of a comparison, and 2 alpha-olefin-unsaturated-carboxylic-acid copolymer system ionomer resin yes, milan 1605 (a trade name, Made in [DEYUPON poly chemical Company] Mitsui) was used, melting mixing was carried out at 230 degrees C with the twin screw extruder according to the combination shown in the following table 1 or a table 2, and the thermoplastics constituent of a pellet type was obtained. By using an injection molding machine (55t injection molding machine by Toshiba Machine [Co. Ltd.] Co., Ltd.) with the molding temperature of 230 degrees C, and fabricating the obtained thermoplastics constituent under conditions with 200 degrees C [of cylinder temperatures], and a die temperature of 60 degrees C, the test piece of a predetermined configuration was produced and various kinds of physical properties were evaluated. A result is shown in the following table 1 and a table 2.

[0046] The example of comparison 3 high milan 1605 was injection molded independently (molding temperature of 230 degrees C), the test piece of a predetermined configuration was produced, and various kinds of physical properties were evaluated. A result is shown in a table 2

[0047]

[A table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合 (重量部)					
ハイミラン 1605	75	75	55	40	75
SEPS	20				
SEEPS		20			
SEBS			35		
HV-SIS				50	
SEEPS-OH					20
MAN-SEPS					
ブロック共重合体 1	5				
ブロック共重合体 2		5			
ブロック共重合体 3			10		
ブロック共重合体 4					5
ブロック共重合体 5				10	
ブロック共重合体 6					
物性					
曲げ弾性率 (MPa)	209.1	211.8	203.1	129.5	232.1
破断強度 (MPa) [ウエルド無 (注 1)]	24.2	23.8	20.4	17.4	24.9
破断伸度 (%) [ウエルド無 (注 1)]	191	210	181	253	198
破断強度 (MPa) [ウエルド有 (注 2)]	14.1	13.2	14.1	13.4	15.3
破断伸度 (%) [ウエルド有 (注 2)]	84	64	65	85	78

注 1 : 射出成形時に 1 つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

注 2 : 射出成形時に 2 つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

ウエルドは試験片のほぼ中央部に存在する。

破断はウエルド部分で生じた。

[0048]

[A table 2]

表 2

	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合 (重量部)					
ハイミラン 1605	70	60	75	70	100
SEPS			25		
SEEPS					
SEBS					
HV-SIS					
SEEPS-OH	20	30		30	
MAN-SEPS					
ブロック共重合体 1					
ブロック共重合体 2		10			
ブロック共重合体 3					
ブロック共重合体 4					
ブロック共重合体 5					
ブロック共重合体 6	10				
物性					
曲げ弾性率 (MPa)	211.8	197.6	249.2	251.7	276.6
破断強度 (MPa) [ウエルド無 (注1)]	23.8	22.7	20.5	21.7	30.2
破断伸度 (%) [ウエルド無 (注1)]	210	238	175	135	129
破断強度 (MPa) [ウエルド有 (注2)]	13.2	14.8	10.2	9.4	15.4
破断伸度 (%) [ウエルド有 (注2)]	64	94	18	15	28

注1: 射出成形時に1つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

注2: 射出成形時に2つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

ウエルドは試験片のほぼ中央部に存在する。

破断はウエルド部分で生じた。

[0049] As for the thermoplastics constituent of this invention, the result of a table 1 and a table 2 shows that have sufficient flexibility and the reinforcement in a weld part gives enough Plastic solids.

[0050]

[Effect of the Invention] Even when the thermoplastics constituent offered by this invention has sufficient flexibility and weld arises, the reinforcement in this weld part gives enough Plastic solids.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26677

(P2000-26677A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	4 J 0 0 2
53/00		53/00	
53/02		53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-208590

(22)出願日 平成10年7月8日(1998.7.8)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 中田 博通

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72)発明者 増田 未起男

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72)発明者 前川 一彦

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会
社クラレ内

Fターム(参考) 4J002 BB08W BB09W BP01X BP03Y

FD010

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂を構成成分とする樹脂組成物であって、十分な柔軟性を有すると共に、ウエルド部分における強度が十分な成形体を与える組成物を提供する。

【解決手段】 (1) α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂、(2) 芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックXと共役ジエン化合物からなる重合体ブロックYを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物、および(3) 芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(A)、並びに(メタ)アクリル化合物およびビニルエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体から構成される熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂、(2) 芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックXと共役ジエン化合物からなる重合体ブロックYを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物、および(3) 芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(A)、並びに(メタ)アクリル化合物およびビニルエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体から構成される熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 重合体ブロック(B)を構成する(メタ)アクリル化合物が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらの誘導体のうちの少なくとも1種の化合物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂を構成成分の一つとする熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂は、その優れた靱性、力学的強度、耐摩耗性、耐油性等を活かして各種包装材料、自動車部品、ゴルフボール、スキー靴などに利用されている。

【0003】 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂の利用分野を広げること、また、同樹脂が従来使用されていた分野においてより高品質な製品を得ることなどを目的として同樹脂の改質を行う試みがなされている。例えば、特開昭49-11943号公報には、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水添物を配合してなる樹脂組成物が記載されており、また、米国特許第4,986,545号明細書には、無水マレイン酸等によって変性された熱可塑性エラストマーを配合してなる樹脂組成物が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に各種成形法、中でも射出成形法で成形体を得る場合、ウエルド、すなわち、樹脂同士の金型内での溶融接合部が生じやすく、このウエルド部分の強度が弱いという問題点が知られている。上記した2種の樹脂組成物は、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂単独の場合に比べ、反発弾性が維持または改良されるとともに、柔軟性が改良された成形体を与える。しかしながら、上記した2種の樹脂組成物では、得られる成形体にウエルド

が生じた場合、該ウエルド部分における強度が、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂単独の場合に比べて低下してしまい、十分満足できるものではない。本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、柔軟性に優れ、しかもウエルド部分における強度が良好であって、靱性、耐摩耗性、耐油性等にも優れた成形体を与える α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂組成物を新たに提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば上記の課題は、(1) α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂、(2) 芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックXと共役ジエン化合物からなる重合体ブロックYを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物(以下、これをスチレン系ブロック共重合体と略称することがある)、および(3) 芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(A)、並びに(メタ)アクリル化合物およびビニルエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体から構成される熱可塑性樹脂組成物を提供することによって解決される。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物の構成成分の一つである α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)とは、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸とからなる共重合体、または α -オレフィン、不飽和カルボン酸およびそのエステルからなる共重合体のカルボキシル基の少なくとも1部がナトリウム、カリウム、リチウム、銅、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の金属陽イオンとの塩を形成している樹脂のことを意味する。

【0007】本発明にあつては、かかる α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂として公知のものを特に制限なく用いることができ、例えば、デュボン社製の「サーリン(SURLYN)」(商品名)、三井・デュボンポリケミカル(株)製の「ハイミラン(HIMILAN)」(商品名)、エクソン社製の「イオテック(IOTEK)」(商品名)など市販のものが好適に使用される。 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)は1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0008】本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成するスチレン系ブロック共重合体(2)は、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックXと共役ジエン化合物からなる重合体ブロックYを有するブロック共重合体および/またはその水素添加物であり、重合体ブロックXをX、

重合体ブロックYをYと表すと、例えば $(X-Y)_n-X$ (n は1~10の整数を表す)、 $(X-Y)_m-W$ (W はカップリング剤から誘導される m 価の残基を表し、 m は2~15の整数を表す)等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体またはその水素添加物などが挙げられる。スチレン系ブロック共重合体(2)は1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。スチレン系ブロック共重合体(2)においては、芳香族ビニル化合物の含有率が5~75重量%であることが好ましく、10~65重量%であることがより好ましい。

【0009】重合体ブロックXを構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレンまたは p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンまたは α -メチルスチレンが好ましい。芳香族ビニル化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、重合体ブロックYを構成する共役ジエン化合物としては、例

例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、イソプレン、1,3-ブタジエンまたはこれらの混合物が好ましい。共役ジエン化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0010】スチレン系ブロック共重合体(2)における重合体ブロックYの構造は特に限定されず、また、1,2-結合や3,4-結合の含有量についても特に制限はない。スチレン系ブロック共重合体(2)の分子量は特に限定されないが、好ましくは30,000~1,000,000であり、より好ましくは40,000~300,000である。また、スチレン系ブロック共重合体(2)における重合体ブロックXと重合体ブロックYの結合様式は、線状、分岐状あるいはこれらの任意の組み合わせであってもよい。

【0011】さらに、スチレン系ブロック共重合体(2)は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中に、または分子末端に、カルボキシ基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を有して

【0012】スチレン系ブロック共重合体(2)は、例えば、次のような公知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物等を開始剤として n -ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させることによってブロック共重合体を製造することができる。そして必要に応じてこのブロック共重合体を、公知の方法に従って不活性有機溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加することによって水素添

加物を得ることができる。この際、耐熱性、耐候性の観点から、水添前のブロック共重合体における共役ジエン化合物に由来する炭素-炭素二重結合の70%以上を水素添加することが好ましい。スチレン系ブロック共重合体(2)における重合体ブロックY中の炭素-炭素二重結合の含有量は、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、核磁気共鳴法等により測定することができる。なお、上記重合反応に際し、テトラヒドロフラン、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、ジクロロメタンなどのルイス塩基をビニル化剤として共存させてもよい。

【0013】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の残りの構成成分であるブロック共重合体(3)は、上記のように、芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(A)、並びに(メタ)アクリル化合物およびビニルエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロック(B)を有するブロック共重合体である。ブロック共重合体(3)の分子構造は特に制限されるものではなく、重合体ブロック(A)をA、重合体ブロック(B)をBと表すと、A-B型ジブロック共重合体、A-B-AまたはB-A-B型のトリブロック共重合体などのいずれの形態であってもよい。

【0014】ブロック共重合体(3)における重合体ブロック(A)は、芳香族ビニル化合物単独で構成されていてもよいし、オレフィン化合物単独で構成されていてもよいし、芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物の両方から構成されていてもよいし、また、芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物の少なくとも一方と他の少量の共重合性単量体から構成されていてもよい。重合体ブロック(A)が、芳香族ビニル化合物およびオレフィン化合物のうちの2種類以上の単量体から構成されている場合は、それらの結合形態はランダム、テーパー、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせ、のいずれであってもよい。

【0015】重合体ブロック(A)を構成し得る芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、4-プロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、1,3-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0016】また、重合体ブロック(A)を構成し得るオレフィン化合物としては、炭素数2~10のオレフィン類や、ジエン系炭化水素化合物を挙げることができ、具体的には、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、ブタジエン、イソ

ブレンなどが挙げられる。重合体ブロック(A)がブタジエンやイソブレンなどのジエン系炭化水素からなる構造単位を有する場合は、水素添加などの手段により炭素-炭素二重結合を飽和の炭素-炭素結合に変換しておくことが好ましい。水素添加は、例えば、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等の不活性有機溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素と接触させる方法などの公知の方法に従って実施することができる。

【0017】上記したうちでも、重合体ブロック(A)が、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、それらの水素添加物などの重合体の1種または2種以上からなる重合体ブロックであることが、ブロック共重合体(3)と α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)やスチレン系ブロック共重合体(2)との親和性をより良好なものとし、靱性に優れた成形体を与える熱可塑性樹脂組成物が得られる点から好ましい。

【0018】また、ブロック共重合体(3)における重合体ブロック(B)は、(メタ)アクリル化合物およびビニルエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる重合体ブロックである。重合体ブロック(B)は、(メタ)アクリル化合物とビニルエステル化合物の共重合体ブロックであってもよい。

【0019】重合体ブロック(B)を構成する(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルおよびそれらの誘導体を挙げることができるが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルまたはそれらの4級アンモニウム塩(例えば塩酸塩やp-トルエンスルホン酸塩など)、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを挙げることができるが、これらの中でもメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリロニトリルが好ましい。(メタ)アクリル化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】また、重合体ブロック(B)を構成するビニルエステル化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、酪

酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、安息香酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどが挙げられるが、これらの中でも酢酸ビニルが好ましい。ビニルエステル化合物は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】重合体ブロック(B)は、(メタ)アクリル化合物またはビニルエステル化合物の他に他の重合性単量体由来する構造単位を含有していてもよい。その場合の他の重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸またはそのナトリウム塩やカリウム塩等の芳香族ビニル化合物；クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体；イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレン等のエポキシ基含有不飽和単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、フタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物基を有する不飽和単量体などを挙げることができる。重合体ブロック(B)中の上記した他の重合性単量体の含有量は、重合体ブロック(B)の全構造単位中、通常50モル%以下であり、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下である。

【0022】重合体ブロック(B)は、ブロック共重合体(3)と α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)との親和性をより優れたものにするという観点から、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基または酸無水物基といった極性の官能基を有するものであることが好ましい。重合体ブロック(B)に上記のような極性の官能基をもたせる方法としては、

①重合体ブロック(B)を構成する(メタ)アクリル化合物またはビニルエステル化合物として、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基などを有する化合物を使用する方法、②(メタ)アクリル化合物またはビニルエステル化合物とは異なる化合物であって、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基などを有する重合性単量体を共重合させる方法、あるいは③ビニルエステル化合物を使用して重合体ブロック(B)を形成し、次いで酸またはアルカリで処理することによって、ビニルエステル化合物由来するエステル部分を水酸基に変換する方法などが挙げられる。重合体ブロック

(B)において、上記のような極性の官能基を有する構造単位の含有量は、重合体ブロック(B)の全構造単位中、通常、0.1モル%以上であり、好ましくは1~50モル%、より好ましくは2~30モル%である。

【0023】ブロック共重合体(3)においては、重合体ブロック(A)の数平均分子量は300~100,000の範囲内であることが好ましく、2,500~50,000の範囲内であることがより好ましい。また、重合体ブロック(B)の数平均分子量は1,000~100,000であることが好ましく、2,000~50,000であることが好ましい。また、ブロック共重合体(3)の全体の数平均分子量は、1,000~200,000であることが好ましく、5,000~100,000であることがより好ましい。なお、本明細書

という数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めたポリスチレン換算の分子量である。上記した範囲内の数平均分子量を有するブロック共重合体(3)を用いると、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂

(1)やスチレン系ブロック共重合体(2)との親和性が優れていて、力学的特性、溶融接着性などに優れる熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0024】ブロック共重合体(3)の製法は特に制限されないが、例えば、次のようにして製造することができる。すなわち、重合体ブロック(A)〔または重合体ブロック(B)〕を構成する単量体成分を、チオ-S-カルボン酸、2-アセチルチオエチルエーテル、10-アセチルチオデカンチオールなどのような分子内にチオエステル基とメルカプト基を有する化合物の存在下にラジカル重合し、それにより得られる重合体を水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ、または塩酸、硫酸などの酸で処理することによって片末端にメルカプト基を有する重合体とし、その重合体の存在下に、重合体ブロック(B)〔または重合体ブロック(A)〕を構成する単量体成分をラジカル重合することによってブロック共重合体(3)を得ることができる。また、末端に二重結合を有するポリオレフィン系樹脂にチオ-S-酢酸、チオ-S-安息香酸、チオ-S-プロピオン酸、チオ-S-酪酸、チオ-S-吉草酸などを付加させた後、酸またはアルカリで処理する方法、アニオン重合によってポリオレフィンを製造する際に、エチレンスルフィドなどを重合停止剤として使用する方法などの方法によって末端にメルカプト基を有する重合体ブロック(A)を形成し、該重合体ブロック(A)の存在下に重合体ブロック(B)を形成する単量体成分をラジカル重合することによってもブロック共重合体(3)を得ることができる。これらの方法は、目的とする数平均分子量および分子量分布を有するブロック共重合体(3)を簡単に且つ効率的に製造することができるので好ましい方法である。

【0025】本発明の熱可塑性樹脂組成物における α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)、スチレン系ブロック共重合体(2)とブロック共重合体(3)の配合割合は、組成物の用途に応じて適宜変更可能であるが、通常、 α -オレフィン-不飽

和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)/スチレン系ブロック共重合体(2)=98/2~2/98(重量比)の範囲内であり、好ましくは α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)/スチレン系ブロック共重合体(2)=95/5~5/95(重量比)であり、より好ましくは α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)/スチレン系ブロック共重合体(2)=90/10~10/90(重量比)である。そしてブロック共重合体(3)の使用量は、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)とスチレン系ブロック共重合体(2)の合計量100重量部当たり、通常1~50重量部、好ましくは5~30重量部である。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その特性を損なわない範囲内において、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の重合体；低分子量ポリエチレン、ポリエチレングリコール、プロセスオイル等の可塑剤などを含有していてもよい。さらに、コストの低減を目的として、無機充填剤を添加することもできる。かかる無機充填剤の具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、酸化チタン、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【0027】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その改質を目的として、ガラス繊維、カーボン繊維、熱老化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、増白剤などを添加することができる。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物の調製法は特に限定されず、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂(1)、スチレン系ブロック共重合体(2)、ブロック共重合体(3)および必要に応じて用いられる他の成分を均一に混合し得る方法であればいずれでもよいが、通常、溶融混練法が用いられる。溶融混練は、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどを用いて行うことができ、通常約170~270℃の温度で約1~30分間程度混練することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0029】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、単独で用いて各種の成形体を製造することができ、その場合には弾力性、柔軟性、力学的特性に優れた成形体を得ることができる。その際の成形方法としては、熱可塑性重合体に対して一般に用いられている各種の成形方法を使用することができ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形法によって、本発明の熱可塑性樹脂組成物をフィルム状、板状、管状などの種々の形状に成形することが

できる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形による二色成形、共押出、押出コーティングなどの方法により、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ABS等のスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン612等のポリアミド系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；アクリル系樹脂；ポリアセタール系樹脂；スチレン系エラストマーやオレフィン系エラストマー等の熱可塑性エラストマー；ポリ塩化ビニリデン、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの高分子材料；さらにはガラス、アルミニウムなどの無機および金属材料などからなる部材と複合化した、複合成形体とすることもできる。

【0030】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、食品包装、スキン包装等の包装用フィルム；野球ボールの中芯、ゴルフボールカバー材、スキー靴、スポーツシューズ等のスポーツ用品；工具、各種グリップ、各種ボトルのキャップ等の雑貨・日用品；靴、靴底、靴のヒールカウンター等の履き物；事務機器部品、建築材、スキー板、カバン等の表皮材に用いられるシート；内装材の表皮材、ウインドシールド、ボディサイドモール、バンパーガード、インパクトディストリビューター等の自動車内外装部品；ペースト状物の包装用チューブ、工業用チューブ等のチューブ；各種フィルムやシート等の積層品の接着剤、接着層としての接着材；緩衝材、化粧品用瓶のバッキン、建材の断熱材、ルーフィング材、スポーツ用各種プロテクタに用いられる発泡体などの各種の分野で使用できる。

【0031】

【実施例】以下に実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、得られた樹脂組成物の各種物性の測定は以下に示す方法で行った。

【0032】(曲げ強度) 射出成形機にて作製した試験片(サイズ110mm×10mm×4mm)を用いて、JIS K7203に準じて、三点曲げ法にて曲げ弾性率を測定した。

(引っ張り強度) 射出成形機にて作製した試験片(JIS-3号に従うダンベル型：厚さ2mm)を用いて、JIS K7113に準じてインストロン型引っ張り試験機を用い、引っ張り強度(破断強度および破断伸度)を測定した。

【0033】参考例1(スチレン系ブロック共重合体の製造)

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、十分に脱水したスチレン1750gおよびsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液(濃度：10重量%) 1

75gを加え、60℃で60分間重合し、次いでイソブレン6500gを加えて60分間、さらにスチレンを1750g加えて60分間重合し、最後にメタノールを加えて重合を停止し、スチレン-イソブレン-スチレン型のブロック共重合体を得た。さらに、このブロック共重合体をチーグラー系触媒を用い、水素雰囲気下で水素添加反応を行い、水添ブロック共重合体(以下、これをSEPSと略記する)を得た。得られたSEPSの数平均分子量は53,000であり(GPC測定による)、また、スチレン含有量は35重量%、水素添加率は98.9%であった(いずれも¹H-NMR測定による)。

【0034】参考例2(スチレン系ブロック共重合体の製造)

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、十分に脱水したスチレン1400gおよびsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液(濃度：10重量%) 210gを加え、60℃で60分間重合し、次いでイソブレンとブタジエンの混合物(前者/後者=50/50(重量比)) 7200gを加えて60分間、さらにスチレンを1400g加えて60分間重合し、最後にメタノールを加えて重合を停止し、スチレン-イソブレン/ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を参考例1と同様にして水素添加し、水添ブロック共重合体(以下、これをSEEPSと略記する)を得た。得られたSEEPSの数平均分子量は51,700であり(GPC測定による)、また、スチレン含有量は28重量%、水素添加率は97.5%であった(いずれも¹H-NMR測定による)。

【0035】参考例3(スチレン系ブロック共重合体の製造)

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、十分に脱水したスチレン1750gおよびsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液(濃度：10重量%) 210gを加え、60℃で60分間重合し、次いでテトラヒドロフランを250g添加し、ブタジエンを6500g加えて60分間、さらにスチレンを1750g加えて60分間重合し、最後にメタノールを加えて重合を停止し、スチレン-ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を参考例1と同様にして水素添加し、水添ブロック共重合体(以下、これをSEBSと略記する)を得た。得られたSEBSの数平均分子量は76,100であり(GPC測定による)、また、スチレン含有量は35重量%、水素添加率は98.9%であった(いずれも¹H-NMR測定による)。

【0036】参考例4(スチレン系ブロック共重合体の製造)

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、十分に脱水したスチレン1500gおよびsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液(濃度：10重量%) 1

11

15gを加え、60℃で60分間重合し、次いでテトラヒドロフランを250g添加し、イソプレンを7000g加えて60分間、さらにスチレンを1500g加えて60分間重合し、最後にメタノールを加えて重合を停止し、スチレン-イソプレン-スチレン型のブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を参考例1と同様にして水素添加し、水添ブロック共重合体（以下、これをHV-SISと略記する）を得た。得られたHV-SISの数平均分子量は78,100であり（GPC測定による）、また、スチレン含有量は30重量%、水素添加率は88.9%であり、水添ポリイソプレンのビニル結合含有量は52.3モル%であった（いずれも¹H-NMR測定による）。

【0037】参考例5（スチレン系ブロック共重合体の製造）

攪拌装置付き耐圧容器中にシクロヘキサン50kg、充分に脱水したスチレン1400gおよびsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液（濃度：10重量%）210gを加え、60℃で60分間重合し、次いでイソプレンとブタジエンの混合物（前者/後者=50/50（重量比））7200gを加えて60分間、さらにスチレンを1400g加えて60分間重合し、次いでエチレンオキシド14gを加えた後にメタノールを加えて重合を停止し、末端に水酸基を有するスチレン-イソプレン/ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を参考例1と同様にして水素添加し、水添ブロック共重合体（以下、これをSEEPS-OHと略記する）を得た。得られたSEEPS-OHの数平均分子量は51,700であり（GPC測定による）、また、スチレン含有量は28重量%、水素添加率は97.5%であり、1分子当たりの末端水酸基の数は0.83個であった（いずれも¹H-NMR測定による）。

【0038】参考例6〔無水マレイン酸で変性したスチレン系ブロック共重合体の製造〕

スチレンとイソプレンからなるブロック共重合体の水素添加物〔セプトン2002（商品名）、（株）クラレ製〕100重量部、無水マレイン酸3重量部および0.1重量部のパーヘキサ25B（商品名、日本油脂（株）社製）を均一に混合した後、窒素雰囲気下で二軸押出機に供給し、シリンダー温度250℃で熔融混練して無水マレイン酸変性を行い、次いで未反応の無水マレイン酸を加熱下に減圧除去し、変性ブロック共重合体（以下、これをMAN-SEPSと略記する）を得た。変性ブロック共重合体における無水マレイン酸の付加量は2重量%であった（¹H-NMR測定により求めた）。

【0039】参考例7〔ブロック共重合体1（ポリスチレンブロック-ポリメタクリル酸メチルブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

（イ）90リットルの重合槽にスチレンを75kg仕込

12

み、窒素雰囲気下で内温が90℃になるまで昇温した。30分後に、チオ-S-酢酸32gを重合槽内に添加し、ラジカル重合開始剤〔和光純薬株式会社製、V-65（商品名）〕の7重量%トルエン溶液を430ml/時間の速度で重合槽に添加し、また、チオ-S-酢酸の6重量%トルエン溶液を750ml/時間の速度で重合槽に添加して重合を開始し、重合率（ポリマー転換率）が40%に達した時点で重合を停止し、重合槽内を冷却した。得られた粘性液体から溶媒および未反応のスチレンを除去することによって、末端にチオ-S-酢酸エステル基を有する数平均分子量10,000のポリスチレンを得た。

（ロ）上記（イ）で得られたポリスチレン30kg、トルエン30kgおよびn-ブタノール15kgを90リットルの反応槽に仕込み、窒素雰囲気下で、70℃で水酸化ナトリウムの10重量%メタノール溶液135mlを添加し、ポリスチレン末端のチオ-S-酢酸エステル基のエステル交換反応を行った。2時間後に、酢酸30gを反応槽に添加して反応を終了した。得られた反応溶液から溶媒を除去することにより、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。

（ハ）メタクリル酸メチル30kg、トルエン48kgおよび上記（ロ）で得られた末端にメルカプト基を有するポリスチレン30kgを200リットルの重合槽に仕込み、90℃で重合槽の雰囲気を十分に窒素置換した後、上記（イ）で用いたのと同じラジカル重合開始剤の10重量%トルエン溶液を54ml/時間の速度で重合槽に添加して重合を開始し、重合率（ポリマー転換率）が95%に達した時点で重合を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応のメタクリル酸メチルを除去することによって、ポリスチレンブロックとポリメタクリル酸メチルブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体1という〕を得た。得られたブロック共重合体1におけるポリスチレンブロックの数平均分子量、ポリメタクリル酸メチルブロックの数平均分子量、全体の数平均分子量はそれぞれ10,000、11,000および21,000であった。

【0040】参考例8〔ブロック共重合体2（ポリスチレンブロック-アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

（イ）参考例7の（イ）および（ロ）と全く同じ工程を行って、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを製造した。

（ロ）アクリル酸エチル28.5kg、アクリル酸1.5kg、トルエン48kgおよび上記（イ）で得られた末端にメルカプト基を有するポリスチレン30kgを200リットルの重合槽に仕込み、70℃で重合槽内の雰囲気を十分に窒素置換した後、ラジカル重合開始剤〔和光純薬株式会社製、V-70（商品名）〕の2重量%トルエン溶液を270ml/時間の速度で重合槽に添加し

て重合を開始し、重合率（ポリマー転換率）が95%に達した時点で重合を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応のモノマー（アクリル酸エチルおよびアクリル酸）を除去することによって、ポリスチレンブロックとアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体2という〕を得た。得られたブロック共重合体2におけるポリスチレンブロックの数平均分子量、アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックの数平均分子量および全体の数平均分子量はそれぞれ10,000、9,500および19,500であり、アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックにおけるアクリル酸エチルとアクリル酸のモル比は、前者/後者=93/7であった。

【0041】参考例9〔ブロック共重合体3（ポリスチレンブロック-アクリロニトリル/スチレン共重合体ブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

（イ）参考例7の（イ）および（ロ）と全く同じ工程を行って、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを製造した。

（ロ）スチレン21kg、アクリロニトリル9kg、トルエン48kgおよび上記（イ）で得られた末端にメルカプト基を有するポリスチレン30kgを200リットルの重合槽に仕込み、90℃で重合槽内の雰囲気を十分に窒素置換した後、重合速度が1時間当たり約10%となるように参考例7で使用したのと同じラジカル重合開始剤の10重量%トルエン溶液を重合槽に添加して重合を開始し、重合率（ポリマー転換率）が95%に達した時点で重合を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応のモノマーを除去することによって、ポリスチレンブロックとアクリロニトリル/スチレン共重合体ブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体3という〕を得た。得られたブロック共重合体3におけるポリスチレンブロックの数平均分子量、アクリロニトリル/スチレン共重合体ブロックの数平均分子量および全体の数平均分子量は、それぞれ10,000、10,000および20,000であり、アクリロニトリル/スチレン共重合体ブロックにおけるアクリロニトリルとスチレンのモル比は、前者/後者=70/30であった。

【0042】参考例10〔ブロック共重合体4（ポリプロピレンブロック-アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

（イ）ポリプロピレン〔三菱化学（株）社製、三菱ノーブレンMH8（商品名）〕を二軸押出機に供給し、420℃で溶融混練して熱分解させて、末端に二重結合を有するポリプロピレンを製造した。

（ロ）上記（イ）で得られた末端に二重結合を有するポリプロピレン100kg、トルエン500kgおよびチオ-S-酢酸3.8kgを反応槽に入れて、内部の雰囲気

気を充分窒素置換した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.38kgを添加して、90℃で6時間反応させて、末端にチオアセチル基を有するポリプロピレンを製造した。

（ハ）上記（ロ）で得られた末端にチオアセチル基を有するポリプロピレン60kgを、トルエン100kgとn-ブタノール20kgの混合溶媒中に溶解し、窒素雰囲気下に90℃で水酸化ナトリウムのn-ブタノール溶液（濃度：7重量%）1kgを添加して、同温度で攪拌下に2時間反応させた後、酢酸5kgを添加して反応を終了させた。得られた反応溶液から溶媒を除去して、末端にメルカプト基を有するポリプロピレンを製造した。

（ニ）上記（ハ）で得られた末端にメルカプト基を有するポリプロピレン50kgをトルエン174kgに溶解し、それにアクリル酸エチル48.9kgおよびアクリル酸1.1kgを加えて、窒素雰囲気下、90℃で、重合速度が1時間当たり約10%になるように参考例7で使用したのと同じ重合開始剤の10重量%トルエン溶液を添加して重合を開始し、重合率が95%になった時点で反応を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応モノマーを除去することによって、ポリプロピレンブロックとアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体4という〕を得た。得られたブロック共重合体4におけるポリプロピレンブロックの数平均分子量、アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックの数平均分子量および全体の数平均分子量はそれぞれ13,000、11,000および24,000であり、アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックにおけるアクリル酸エチルとアクリル酸のモル比は前者/後者=90/10であった。

【0043】参考例11〔ブロック共重合体5（ポリプロピレンブロック-アクリル酸エチル/無水マレイン酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

（イ）参考例10の（イ）、（ロ）および（ハ）と全く同じ工程を行って、末端にメルカプト基を有するポリプロピレンを製造した。

（ロ）上記（イ）で得られた末端にメルカプト基を有するポリプロピレン50kgをトルエン174kgに溶解し、それにアクリル酸エチル45.3kgおよび無水マレイン酸4.7kgを加えて、窒素雰囲気下、90℃で、重合速度が1時間当たり約10%になるように参考例7で使用したのと同じ重合開始剤の10重量%トルエン溶液を添加して重合を開始し、重合率（ポリマー転換率）が95%に達した時点で重合を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応のモノマーを除去することによって、ポリプロピレンブロックとアクリル酸エチル/無水マレイン酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体5という〕を得

た。得られたブロック共重合体5におけるポリプロピレンブロックの数平均分子量、アクリル酸エチル/無水マレイン酸共重合体ブロックの数平均分子量および全体の数平均分子量は、それぞれ13,000、10,000および23,000であり、アクリル酸エチル/無水マレイン酸共重合体ブロックにおけるアクリル酸エチルと無水マレイン酸のモル比は、前者/後者=96/4であった。

【0044】参考例12〔ブロック共重合体6（ポリエチレンブロック-アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体）の製造〕

(イ) ポリエチレン〔三井石油ポリエチ（株）社製、ハイゼックスHD700F（商品名）〕を二軸押出機に供給し、420℃で熔融混練して熱分解させて、末端に二重結合を有するポリエチレンを製造した。

(ロ) 上記(イ)で得られた末端に二重結合を有するポリエチレン100kg、トルエン1000kgおよびチオ-S-酢酸30kgを反応槽に入れて、反応槽の雰囲気をも充分窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル10kgを添加して、90℃で6時間反応させて、末端にチオアセチル基を有するポリエチレンを製造した。

(ハ) 上記(ロ)で得られた末端にチオアセチル基を有するポリエチレン60kgを、トルエン100kgとn-ブタノール20kgの混合溶媒中に溶解し、窒素雰囲気下に90℃で水酸化カリウムのn-ブタノール溶液（濃度：7重量%）1kgを添加して、窒素雰囲気下、トルエン還流温度で6時間反応させることにより、末端にメルカプト基を有するポリエチレンを製造した。

(ニ) 上記(ハ)で得られた末端にメルカプト基を有するポリエチレン50kgをトルエン184kgに溶解し、それにアクリル酸エチル23kgおよびアクリル酸

2kgを加えて、窒素雰囲気下、90℃で、重合速度が1時間当たり約10%になるように1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）〔ラジカル重合開始剤、V-65〕を添加して重合を開始し、重合率が95%になった時点で反応を停止した。得られた反応溶液から溶媒および未反応モノマーを除去することによって、ポリエチレンブロックとアクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックからなるジブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体6という〕を得た。得られたブロック共重合体6におけるポリエチレンブロックの数平均分子量、アクリル酸エチル/アクリル酸共重合体ブロックの数平均分子量および全体の数平均分子量はそれぞれ13,000、12,000および25,000であった。

【0045】実施例1～7および比較例1、2

α-オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体系アイオノマー樹脂としてハイミラン1605（商品名、三井・デュボンポリケミカル（株）社製）を使用し、下記表1または表2に示した配合に従い二軸押出機で230℃にて熔融混合してペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を成形温度230℃にて射出成形機（東芝機械（株）社製の55トン射出成形機）を使用して、シリンダー温度200℃および金型温度60℃の条件下で成形することにより所定形状の試験片を作製し、各種の物性を評価した。結果を下記表1および表2に示す。

【0046】比較例3

ハイミラン1605を単独で射出成形（成形温度230℃）して所定形状の試験片を作製し、各種の物性を評価した。結果を表2に示す。

【0047】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合 (重量部)					
ハイミラン1605	75	75	55	40	75
SEPS	20				
SEEPS		20			
SEBS			35		
HV-SIS				50	
SEEPS-OH					20
MAn-SEPS					
ブロック共重合体1	5				
ブロック共重合体2		5			
ブロック共重合体3			10		
ブロック共重合体4					5
ブロック共重合体5				10	
ブロック共重合体6					
物性					
曲げ弾性率 (MPa)	209.1	211.8	203.1	129.5	232.1
破断強度 (MPa) (ウエルド無 (注1))	24.2	23.8	20.4	17.4	24.9
破断伸度 (%) (ウエルド無 (注1))	191	210	181	253	198
破断強度 (MPa) (ウエルド有 (注2))	14.1	13.2	14.1	13.4	15.3
破断伸度 (%) (ウエルド有 (注2))	84	64	65	85	78

注1：射出成形時に1つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

注2：射出成形時に2つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

ウエルドは試験片のほぼ中央部に存在する。

破断はウエルド部分で生じた。

表 2

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
配合 (重量部)					
ハイミラン1605	70	60	75	70	100
SEPS			25		
SEEPS					
SEBS					
HV-SIS					
SEEPS-OH	20	30		30	
MAn-SEPS					
ブロック共重合体1		10			
ブロック共重合体2					
ブロック共重合体3					
ブロック共重合体4					
ブロック共重合体5					
ブロック共重合体6	10				
物性					
曲げ弾性率 (MPa)	211.8	197.6	249.2	251.7	276.6
破断強度 (MPa) [ウエルド無 (注1)]	23.8	22.7	20.5	21.7	30.2
破断伸度 (%) [ウエルド無 (注1)]	210	238	175	135	129
破断強度 (MPa) [ウエルド有 (注2)]	13.2	14.8	10.2	9.4	15.4
破断伸度 (%) [ウエルド有 (注2)]	64	94	18	16	28

注1：射出成形時に1つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。

注2：射出成形時に2つのゲートから溶融した熱可塑性樹脂組成物を金型に供給して試験片を作成した。
ウエルドは試験片のほぼ中央部に存在する。
破断はウエルド部分で生じた。

【0049】表1および表2の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物は十分な柔軟性を有し、かつウエルド部分における強度が十分な成形体を与えることが分かる。

【0050】

*【発明の効果】本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、十分な柔軟性を有し、かつウエルドが生じた場合でも該ウエルド部分における強度が十分な成形体を与

*30 える。